

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**WEST**

01



Generate Collection

L5: Entry 8 of 59

File: JPAB

Apr 28, 1998

PUB-NO: JP410109906A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10109906 A

TITLE: ANTIBACTERIAL AND FUNGICIDAL AGENT FOR INDUSTRIAL PURPOSES

PUBN-DATE: April 28, 1998

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MIYANO, NOBUO

MIZUNO, KAZUHIRO

OGUMA, AKIRA

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KK TAISHIYOO TECHNOS

APPL-NO: JP08295596

APPL-DATE: October 3, 1996

INT-CL (IPC): A01 N 27/00; A01 N 31/08; A01 N 37/02; A01 N 37/06; A01 N 37/40; A01 N 37/44; A01 N 43/16; A01 N 43/50; A01 N 43/78; A01 N 65/00; A01 N 37/04; A01 N 59/06; A01 N 59/16

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antibacterial and fungicidal composition which can control contamination of industrial raw materials, products by hazardous microorganisms such as fungi to prevent these materials and products from deterioration and degradation accompanying occurrence of these microorganisms and to maintain their appearance.

SOLUTION: This composition contains at least one of p-hydroxybenzoic ester, dehydroacetic acid or its salt, sorbic acid or its salts, 2-(4-thiazolyl)-benzimidazole, imazalil, o-phenylphenol or its salts, diphenyl, glycerol fatty acid ester, polylysine, chitosan, an extract from Chrysanthemum Pallasianum and space essential oil such as thymol or carvacrol or contains a combination thereof with at least one selected from the group consisting of organic acids such as benzoic acid, fumaric acid, itaconic acid, adipic or propionic acid or their salts, zinc oxide, barium metaborate and hydroxides of metals of zinc, calcium and the like.

COPYRIGHT: (C)1998, JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-109906

(43)公開日 平成10年(1998)4月28日

(51)IntCl<sup>5</sup>

識別記号

F I

A 0 1 N 27/00

A 0 1 N 27/00

31/08

31/08

37/02

37/02

37/06

37/06

37/40

37/40

審査請求 未請求 請求項の数3 書面 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平8-295596

(22)出願日

平成8年(1996)10月3日

(71)出願人 593157910

株式会社タイショーテクノス

東京都中央区日本橋富沢町十番十八号

(72)発明者 宮野 信雄

静岡県駿東郡小山町湯船1157番16号 株式

会社タイショーテクノス研究所内

(72)発明者 水野 和宏

静岡県駿東郡小山町湯船1157番16号 株式

会社タイショーテクノス研究所内

(72)発明者 小熊 朗

静岡県駿東郡小山町湯船1157番16号 株式

会社タイショーテクノス研究所内

(54)【発明の名称】 工業用抗菌防霉剤

(57)【要約】

【目的】工業素材や製品に発生する微などの微生物汚染を抑制し、これら微生物の発生に伴って生ずる素材の劣化や品質低下の防止、外観の維持を目的として使用される抗菌防霉剤組成物を提供することである。

【構成】本発明は、パラオキシ安息香酸エステル類、デヒドロ酢酸またはその塩類、ソルビン酸またはその塩類、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、イマザリル、オルトフェニルフェノールまたはその塩類、ジフェニル、グリセリン脂肪酸エステル類、ポリリジン、キトサン、カワラヨモギ抽出物、チモールやカルバクロール等香辛料精油成分の群のうち少なくとも1種を有効成分として含有するか、上記群の少なくとも1種と、安息香酸、フマル酸、イタコン酸、アジピン酸、プロピオン酸等の有機酸類またはその塩類、酸化亜鉛、メタホウ酸バリウム、亜鉛やカルシウム等金属の水酸化物の群の少なくとも1種との混合物を有効成分として含有する工業用抗菌防霉剤組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】パラオキシ安息香酸エステル類、デヒドロ酢酸またはその塩類、ソルビン酸またはその塩類、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、イマザリル、オルトフェニルフェノールまたはその塩類、ジフェニル、グリセリン脂肪酸エステル類、ポリリジン、キトサン、カワラヨモギ抽出物、チモールやカルバクロール等香辛料精油成分の群のうち少なくとも1種を有効成分として含有するか、上記群の少なくとも1種と、安息香酸、フマル酸、イタコン酸、アジピン酸、プロピオン酸等の有機酸類またはその塩類、酸化亜鉛、メタホウ酸バリウム、亜鉛やカルシウム等金属の水酸化物の群の少なくとも1種との混合物を有効成分として含有することを特徴とする工業用抗菌防霉組成物。

【請求項2】パラオキシ安息香酸エステル類、デヒドロ酢酸またはその塩類、ソルビン酸またはその塩類、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、イマザリル、オルトフェニルフェノールまたはその塩類、ジフェニル、グリセリン脂肪酸エステル類、ポリリジン、キトサン、カワラヨモギ抽出物、チモールやカルバクロール等香辛料精油成分の群のうち少なくとも1種を有効成分として含有することを特徴とする工業用抗菌防霉組成物。

【請求項3】請求項2に記載の少なくとも1種と、安息香酸、フマル酸、イタコン酸、アジピン酸、プロピオン酸等の有機酸類またはその塩類、酸化亜鉛、メタホウ酸バリウム、亜鉛やカルシウム等金属の水酸化物の群の少なくとも1種との混合物を有効成分として含有することを特徴とする工業用抗菌防霉組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、工業素材や製品に発生する黴や細菌などの微生物汚染を抑制し、これら微生物の発生に伴って生ずる素材の劣化や品質低下の防止、外観の維持を目的として使用される抗菌防霉剤組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】工業素材や製品に黴などの微生物が発生すると美観が損なわれたり、素材の劣化や品質低下を引き起こす。その結果として素材や製品の寿命を縮めたり、その価値を著しく低下させることにつながる。

【0003】これら微生物による被害を防止抑制することを目的として様々な抗菌防霉剤と呼ばれる組成物が使用されている。抗菌防霉剤として一般に使用される化合物には有機化合物が多い。また、近年では無機化合物も使用されるようになってきた。抗菌防霉剤として使用されている有機化合物の具体的な例としては、N-(フルオロジクロロメチルチオ)-フタルイミド、N,N-ジメチル-N'-フェニル-N'-フルオロジクロロメチルチオスルファミド、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロ

ニトリル等の化合物が知られている。無機化合物の具体的な例としては、銀や銅などの金属をゼオライトやリン酸ジルコニウム等の無機化合物に担持させたものや酸化亜鉛や酸化チタンなどの金属酸化物等が知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、有機化合物は一般に熱や紫外線等の影響を受け易いものが多く、抗菌防霉剤として使用される化合物もその例外ではない。工業製品の製造または加工時、或いは使用時に熱がかかる場合にはその温度によっては抗菌防霉剤の分解が起こり、着色の発生や製品の物性に及ぼす影響が無視できない場合もある。特に工業用素材の中でもポリオレフィンなどのプラスチックに使用される場合、一部の化合物を除いては加工時にかかる熱により分解や着色するものが多い。また、紫外線により分解や着色する化合物も多く、紫外線の影響等を軽減するために紫外線吸収剤、顔料や酸化防止剤などを利用したりもしているが、十分ではない。また、建築材料や台所、浴室など耐水性や持続性が求められる用途で使用される場合には、抗菌防霉効果の持続性が低い化合物は使用できない。さらに有機化合物は刺激性や毒性等安全面に懸念を指摘される化合物もある。

【0005】これに対して無機化合物は、一般的に有機物に比べ安全性が高いといわれており、熱安定性が高く、耐水性に優れるものもあるが、有機化合物に比べて抗菌防霉効果が一般に弱いので十分な抗菌防霉効果を付与させることは難しい。

【0006】このように用途や素材により実際に使用可能な抗菌防霉剤は制限される。また、逆に耐熱性、耐紫外線性、抗菌防霉効果持続性等の諸条件を充たす汎用性の高い化合物は非常に少ないともいえる。たとえこれら諸条件を満足しても問題となる微生物種に対する効果が弱くては使用できない。更に、抗菌防霉剤は広範囲な微生物に効果を示すものもあるが、効果を示す微生物種が限られる化合物では十分な効力が得られず、しばしば抗菌防霉剤の使用量が増えコスト高を招くことにもなる。

【0007】従って、より広範囲な微生物種に効果を有する汎用性の高い抗菌防霉剤を開発することは微生物汚染による被害の防止抑制をするのに留まらず、コストの低減につながる。このように抗菌防霉剤の効果とその安全性との間にはあいまいなところがあるが、本発明者らは長年の経験を生かして、これらの問題を解決すべく鋭意研究を重ねて本発明に到達した。すなわち現在実用化されている数多くの薬剤の中から1種ないし2種以上を組み合わせてることにより、さらにグループ別(層別)の組み合わせも考慮にいれて、幾多の効果評価試験を重ねた。またそれぞれに関する安全性データを整理し、さらに環境への影響についても考慮しつつ応用分野への実用試験を行い、本発明に到達したのである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、一般工業用途における熱や紫外線に対しての安定性に優れ、広範囲な微生物種に効果があり、しかも低濃度においても有効である抗菌防微剤組成物を見いだしさらになおかつ各組成物は食品添加物、化粧品原料として使用されているものや天然物であり非常に安全性の高いものである。本発明は、パラオキシ安息香酸エステル類、デヒドロ酢酸またはその塩類、ソルビン酸またはその塩類、2-（4-チアゾリル）ベンズイミダゾール、イマザリル、オルトフェニルフェノールまたはその塩類、ジフェニル、グリセリン脂肪酸エステル類、ポリリジン、キトサン、カワラヨモギ抽出物、チモールやカルバクローラ等香辛料精油成分の群のうち少なくとも1種を有効成分として含有するか、上記群の少なくとも1種と、安息香酸、フマル酸、イタコン酸、アジピン酸、プロピオン酸等の有機酸類またはその塩類、酸化亜鉛、メタホウ酸バリウム、亜鉛やカルシウム等金属の水酸化物の群の少なくとも1種との混合物を有効成分として含有することを特徴とする工業用抗菌防微剤組成物である。この組成物を工業用途に使用することにより広範囲な抗菌防微効果を付与することが可能となる。配合割合は用途や化合物の種類によって異なるが、重量で0.1～1.0%の範囲が望ましい。

#### 【0009】

【作用】本発明の抗菌防微剤組成物は、広範囲な微生物種に効果がある。素材や用途により問題となる微生物種は異なるが、広い抗菌スペクトルを有していることから様々な用途においてもその効果が期待される。また、抗菌防微剤組成物としては熱や紫外線に対して非常に安定性に優れ、反応性も低いことから、様々な素材に添加することが可能となった。更に従来の抗菌防微剤に比べ毒性への影響も少ないことから、十分な効果を発揮できる量の抗菌防微剤を配合することも可能となった。

【0010】また、本発明の組成物はそれぞれの化合物を単独で使用した場合の添加量よりも低い添加量で効果を示すことから、抗菌防微剤の配合量を従来より少なくしても同様の効果が望めることが判明した。これにより抗菌防微剤の配合による影響を少なくすることが可能となるばかりでなく、コストを削減することもできるようになる。

【0011】本発明は、パラオキシ安息香酸エステル類、デヒドロ酢酸またはその塩類、ソルビン酸またはその塩類、2-（4-チアゾリル）ベンズイミダゾール、イマザリル、オルトフェニルフェノールまたはその塩類、ジフェニル、グリセリン脂肪酸エステル類、ポリリ\*

\*ジン、キトサン、カワラヨモギ抽出物、チモールやカルバクローラ等香辛料精油成分の群のうち少なくとも1種を有効成分として含有するか、上記群の少なくとも1種と、安息香酸、フマル酸、イタコン酸、アジピン酸、プロピオン酸等の有機酸類またはその塩類、酸化亜鉛、メタホウ酸バリウム、亜鉛やカルシウム等金属の水酸化物の群の少なくとも1種との混合物を有効成分として含有することを特徴とする工業用抗菌防微剤組成物であるが、単に当該組成物に限定されず、当該組成物と他の抗菌防微剤を併用することも可能である。そうすることによって他の抗菌防微剤の欠点を補いより強力な抗菌防微効果が期待される。

【0012】また、本発明の応用分野としては一般に熱硬化性樹脂（ポリエステル系、ジアリールフタレート系、エポキシ系、アルキド系、ポリイミド系等）及び熱可塑性樹脂（塩化ビニル系、酢酸ビニル系、ポリビニルアルコール系、ポリビニルブチラート系、ポリスチレン系、ABS系、ポリメタクリル酸エステル系、ポリウレタン系、シリコン系、アイオノマー系、セルロース系、ポリエチレン系、ポリプロピレン系など）に広く適用でき、また酢ビエマルジョン、アクリルエマルジョン等のエマルジョン系接着剤や塗料などを含む幅広い工業分野での利用が考えられる。また、ここに挙げた分野に限定されない他の様々な分野や素材に対する工業用抗菌防微剤組成物として利用することができる。

【0013】このように本発明は、従来の抗菌防微剤に比べ非常に汎用性に優れた工業用抗菌防微剤組成物を提供することを可能にする。以下に本発明の実施例をあげて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0014】

##### 【実施例】

（実施例1）（表1）に示す配合比の抗菌防微剤組成物をポリプロピレンプレートに添加した後、射出成型機において温度200～220℃で厚さ3mmのプレートを試作した。対照として、酸化亜鉛、銀ゼオライトを添加したプレートも同時に試作した。

【0015】上記試作プレートを使用して抗菌防微効果の評価を行った。試験方法は、次に示すとおりである。

40 9cm径のシャーレに固定したポテトデキストロース寒天培地上に、40mm×40mmに切断した試作プレートを置き、以下の菌種の単一孢子懸濁液を噴霧し、28±2℃、RH98%で4週間の培養を行った。結果を（表1）に示す。

供試菌株 Alternaria alternata  
Aspergillus niger  
Aurebasidium pullulans  
Chaetomium globosum  
Cladosporium cladosporioides

Gliocladium virens  
Penicillium citrinum  
Penicillium funiculosum  
Rhizopus oryzae

防黴効果の評価は以下に示すように3段階で表示した。 \* 1 試料表面の供試菌の発育面積が1/3を越える

評価 3 試料表面に供試菌の発育が認められない。 【0016】

2 試料表面の供試菌の発育面積が1/3を越えない \* 【表1】

	配合量	Al.alto.	A.niger	Au.pull.	Ch.glob.	C.clado.	G.virens	P.citri.	P.fumi.	Th.ori.
A' 24% 安息香酸 7% 100%	500 ppm	2	2	3	3	3	2	2	2	2
	1000 ppm	2	2	3	3	3	2	2	2	3
	2000 ppm	3	3	3	3	3	2	3	3	3
A' 24% 安息香酸 7% + 安息香酸 10%	500 ppm	3	3	3	3	3	3	2	2	3
	1000 ppm	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	2000 ppm	3	3	3	3	3	3	3	3	3
A' 24% 硝酸 7% 100%	500 ppm	2	2	3	3	3	2	2	2	2
	1000 ppm	2	2	3	3	3	2	2	2	3
	2000 ppm	3	3	3	3	3	2	3	3	3
A' 24% 硝酸 7% + 硝酸 10%	500 ppm	3	3	3	3	3	3	2	2	3
	1000 ppm	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	2000 ppm	3	3	3	3	3	3	3	3	3
キトサン 90% + 7% ビン酸 10%	500 ppm	2	2	2	2	2	2	3	3	3
	1000 ppm	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	2000 ppm	3	3	3	3	3	3	3	3	3
TBZ 20% + 7% 酸 80%	500 ppm	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1000 ppm	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	2000 ppm	3	3	3	3	3	3	3	3	3
A' 24% 安息香酸 7% 100%	500 ppm	2	2	3	3	3	2	2	2	2
	1000 ppm	2	2	3	3	3	2	2	2	3
	2000 ppm	3	3	3	3	3	2	3	3	3
A' 24% 安息香酸 7% + 酸化亜鉛 10%	500 ppm	3	3	3	3	3	3	2	2	3
	1000 ppm	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	2000 ppm	3	3	3	3	3	3	3	3	3
酸化亜鉛 100%	2500 ppm	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	5000 ppm	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	10000 ppm	2	2	2	2	2	2	2	2	2
銀ゼオライト 100%	2500 ppm	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	5000 ppm	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	10000 ppm	1	1	1	1	1	1	1	1	1
無 配 合	0 ppm	1	1	1	1	1	1	1	1	1

TBZ: 2-(4-チアゾリル) ベンズイミダゾール

【0017】(実施例2)(表2)に示す配合比の抗菌 ※射出式成型機において温度200~220℃で厚さ3mm  
 防黴剤組成物をポリプロピレンペレットに添加した後、※50 mmのプレートを試作した。対照として、酸化亜鉛、銀ゼ

オライトを添加したプレートも同時に試作した。

【0018】上記試作プレートを使用して抗菌防黴効果の評価を行った。試験方法は、次に示すとおりである。

菌株として *Escherichia coli* (大腸菌) と *Staphylococcus aureus*

(黄色ブドウ球菌) を用い、トリプトソーヤブイヨン培地にこの菌株を接種して培養して菌液とし、菌液に試験\*

\* 片の表面全体が接触するように圧着させ、試験片上で30℃の条件で24時間培養し、この後に生理食塩水で残存菌を抽出し、抽出液1ミリリットル中の生菌数を測定することによって行なった。結果を(表2)に示す。

【0019】

【表2】

	配合量	<i>E. coli</i> (大腸菌) 初発菌数 $5.3 \times 10^5$	<i>St. aureus</i> (黄色ブドウ球菌) 初発菌数 $4.9 \times 10^5$
n-オクチル安息香酸 7% 100%	3000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
	5000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
	10000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
n-オクチル安息香酸 7% + 安息香酸 10%	3000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
	5000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
	10000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
デヒドロ酢酸 ナトリウム 100%	3000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
	5000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
	10000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
デヒドロ酢酸 ナトリウム 90% + イソノール 10%	3000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
	5000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
	10000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
キトサン 90% + 7-ヒン酸 10%	3000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
	5000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
	10000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
TBZ 20% + 7-ヒン酸 80%	3000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
	5000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
	10000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
n-オクチル安息香酸 7% 100%	3000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
	5000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
	10000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
n-オクチル安息香酸 7% 90% + 酸化亜鉛 10%	3000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
	5000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
	10000 ppm	$10^2$ 未満	$10^2$ 未満
酸化亜鉛 100%	2500 ppm	$10^4$ 以上	$10^4$ 以上
	5000 ppm	$10^4$ 以上	$10^4$ 以上
	10000 ppm	$10^4$ 以上	$10^4$ 以上
銀ゼオライト 100%	2500 ppm	$10^4$ 以上	$10^4$ 以上
	5000 ppm	$10^4$ 以上	$10^4$ 以上
	10000 ppm	$10^4$ 以上	$10^4$ 以上
無配合	0 ppm	$10^4$ 以上	$10^4$ 以上

TBZ: 2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール

【0020】(実施例3)

※50※薬剤組成として

①デヒドロ酢酸ナトリウム 30%、TBZ 10%、  
チモール 5%、フマル酸 10%、酸化亜鉛 45%  
②オルトフェニルフェノール 30%、カワラヨモギ抽  
出物 5%、カルバクロール 5%、プロピオン酸 1  
0%、メタホウ酸バリウム 50%  
③TBZ 20%、キトサン 10%、亜鉛水酸化物  
50%、安息香酸20%  
④ジフェニル 30%、ポリリジン 10%、イタコン  
酸 20%、メタホウ酸バリウム 40%

\*樹脂として

①' ポリエステル樹脂  
②' エポキシ樹脂  
③' 塩化ビニル樹脂  
④' ポリビニルアルコール樹脂  
⑤' ポリウレタン樹脂  
⑥' ポリエチレン樹脂

を

【表3】

薬剤\樹脂	①'	②'	③'	④'	⑤'	⑥'
①	○		○			○
②		○			○	
③	○		○	○		
④		○		○	○	○
無添加	○	○	○	○	○	○

の○印に示す組み合わせによるプレートを試作し、実施 ※【表4】

例1と同様の抗菌防霉試験を実施した。結果を ※

薬剤及び配合量 \ 樹脂	①'	②'	③'	④'	⑤'	⑥'
① 3000 ppm	2	-	2	-	-	3
5000 ppm	3	-	3	-	-	3
② 3000 ppm	-	2	-	-	3	-
5000 ppm	-	3	-	-	3	-
③ 3000 ppm	3	-	2	2	-	-
5000 ppm	3	-	3	3	-	-
④ 3000 ppm	-	2	-	3	2	3
5000 ppm	-	3	-	3	3	3
無添加	1	1	1	1	1	2

表中 - : 実施せず

に示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

FI

A01N 37/44  
43/16  
43/50  
43/78

A01N 37/44  
43/16  
43/50  
43/78

A  
C  
B



(7)

特開平10-109906

65/00  
// A01N 37/04  
59/06  
59/16

65/00  
37/04  
59/06  
59/16  
A  
Z  
Z